

Biodegradable graft copolymers of saccharide prep'd. by radical polymerisation - useful for binding polyvalent metal ions, water hardness inhibitors, dispersing agents and washing or cleaning agents, textiles and paper or leather prodn.

## Patent Number : WO9401476

International patents classification : D06L-001/00 D06P-001/00 C08B-037/00 C08F-000/00 C08F-220/00 C08F-220/02 C08F-220/04 C08F-251/00 C08K-005/07 D06P-005/00 B01F-017/52 C02F-005/02 C08F-251/00 C08F-265/02 C08F-273/00 C08F-275/00 C09B-067/42 C11D-003/37 C14B-001/00 C14C-003/00 C14C-003/06 D06L-001/12 D06L-003/00 D06M-015/03 D06P-001/46 D06P-001/48 D06P-001/52 D06P-005/08 D21C-009/00 D21H-017/24

### • Abstract :

WO9401476 A Graft copolymers (I) comprising mono-, di- and oligosaccharides, reaction prods. and derivs. thereof, and a monomer mixt. are prep'd. by radical graft copolymerisation of a monomer mixt. comprising the following: (A) 45-96 wt.% at least one monoethylenically unsatd. 3-10C monocarboxylic acid and/or salts thereof having monovalent cations or a mixt. thereof; (B) 4-55 wt.% at least one monoethylenically unsatd. sulphonic acid gp.-contg. monomer, monoethylenically unsatd. sulphuric acid ester and/or vinyl-phosphonic acid and/or salts thereof having monovalent cations; (C) 0-30 wt.% at least one water sol. monoethylenically unsatd. cpd. modified with 2-50 mol. alkylene oxide per mol. (C); (D) 0-45 wt.% at least one additional water sol. radical-polymerisable monomer; and (E) 0-30 wt.% other partially water sol. or insol. radical-polymerisable monomer, whereby the sum of (A)-(E) is 100 wt.%, in the presence of mono-, di- and oligosaccharides (reaction prods. and derivs.) or mixts. thereof, with the saccharide component comprising 5-60 wt.% of the total mixt.

USE/ADVANTAGE - (I) are used for binding polyvalent metal ions, as water hardness inhibitors, as additives and for washing and cleaning agents or dye liquors, as textile finishing agents, as pre-treatment agents for fibre raw material or textiles, as boiling or bleaching agents for fibre raw materials, fibres and textiles, as dyeing agents, textile printing agents (esp. for rinsing reactive print dyes and fast dyeing) and undressing of natural or synthetic leather prodn. (claimed). (I) are more readily biodegradable and have improved polyvalent metal ion complexing properties than prior art colourless water sol. saccharide-contg. graft copolymers prep'd. without decarboxylating monomers. (Dwg.0/0)

DE4221381 C Sugar copolymer comprises a graft copolymer obt'd. by free radical graft polymerisation of a monomer mixt. on sugar. The monomer compsn. comprises one or more 3-7C alkenoic acids or their salts with a monovalent cation, (45-96 wt.%); at least one alkenesulphonic acid or its salt with a monovalent cation, (4-55 wt.%); opt. one or more water-soluble adduct (0-30 wt.%) of an alkene monomer (1 mol) and an alkene oxide (2-50 mol); opt. other water-soluble monomers (0-45 wt.%); opt. one or more water-insoluble olefinic monomers (0-30 wt.%); a sugar, e.g. sucrose (5-60 wt.%); and a free radical initiator.

USE/ADVANTAGE - The prods. are complexing agents for polyvalent metal ions, water softeners, dispersion agents for pigments and additives in washing and dye vats, dyed textile treatment aids, etc. They are biologically degradable, minimising environmental pollution. ((Dwg.0/0))

US5580941 A A graft copolymer obt'd. by radical graft copolymerization of from 40 to 95 parts by wt. of a monomer mixt. in the presence of from 5 to 60 parts by wt. of a saccharide component selected from the gp. consisting of monosaccharides, disaccharides, oligosaccharides, saccharide derivatives, and mixts of it; the saccharide derivatives being selected from the gp. consisting of sorbitol, mannitol, gluconic acid, glucuronic acid, alkyl glycosides, and alkyl-, hydroxyalkyl- and carboxyalkyl- ethers of saccharides; the monomer mixt. comprising the following components: A) 36.95 to 96%-wt. of at least one monoethylenically unsaturated C3-C10 monocarboxylic acid, or salt of it with a monovalent cation; B) 4 to 55%-wt. of at least one monoethylenically unsaturated monomer comprising a monosulphonic acid group, monoethylenically unsaturated sulphuric acid ester, vinylphosphonic acid or a salt of it with a monovalent cation; C) 0 to 30%-wt. of at least one water-soluble, monoethylenically unsaturated polyalkylene glycol ether of (meth)allyl alcohol or polyalkylene glycol ester of (meth)acrylic acid, contg. 2 to 50 moles of alkylene oxide units per mole of (meth)allyl alcohol or (meth)acrylic acid; D) 0 to 45%-wt. of at least one further, water-soluble, radically polymerisable monomer or a monomer which comprises at least two ethylenically unsaturated double-bonds, or an ethylenically unsaturated double-bond and a cross-linkable functional gp. other than an ethylenically unsaturated double-bond, and E) 0 to 30%-wt. other radically polymerisable monomers which are slightly soluble or insoluble in water selected from the gp. consisting of C1 to C18 alkyl(meth)acrylic acid esters, hydroxyalkyl(meth)acrylic acid esters, mono- and dialkyl esters of maleic acid, N-alkyl and N,N-dialkyl(meth)acrylamides and vinyl carboxylic acid esters, the sum of components A to E being 100%-wt. (Dwg.0/0)

US5580941 A A graft copolymer obt'd. by radical graft copolymerization of from 40 to 95 parts by wt. of a monomer mixt. in the presence of from 5 to 60 parts by wt. of a saccharide component selected from the gp. consisting of monosaccharides, disaccharides, oligosaccharides, saccharide derivatives, and mixts of it; the saccharide derivatives being selected from the gp. consisting of sorbitol, mannitol, gluconic acid, glucuronic acid, alkyl glycosides, and alkyl-, hydroxyalkyl- and carboxyalkyl- ethers of saccharides; the monomer mixt. comprising the following components: A) 36.95 to 96%-wt. of at least one monoethylenically unsaturated C3-C10 monocarboxylic acid, or salt of it with a monovalent cation; B) 4 to 55%-wt. of at least one monoethylenically unsaturated monomer comprising a monosulphonic acid group, monoethylenically unsaturated sulphuric acid ester, vinylphosphonic acid or a salt of it with a monovalent cation; C) 0 to 30%-wt. of at least one water-soluble, monoethylenically unsaturated polyalkylene glycol ether of (meth)allyl alcohol or polyalkylene glycol ester of (meth)acrylic acid, contg. 2 to 50 moles of alkylene oxide units per mole of (meth)allyl alcohol or (meth)acrylic acid; D) 0 to 45%-wt. of at least one further, water-soluble, radically polymerisable monomer or a monomer which comprises at least two ethylenically unsaturated double-bonds, or an ethylenically unsaturated double-bond and a cross-linkable functional gp. other than an ethylenically unsaturated double-bond, and E) 0 to 30%-wt. other radically polymerisable monomers which are slightly soluble or insoluble in water selected from the gp. consisting of C1 to C18 alkyl(meth)acrylic acid esters, hydroxyalkyl(meth)acrylic acid esters, mono- and dialkyl esters of maleic acid, N-alkyl and N,N-dialkyl(meth)acrylamides and vinyl carboxylic acid esters, the sum of components A to E being 100%-wt. ((Dwg.0/0))

### • Publication data :

Patent Family : WO9401476 A1 19940120 DW1994-04 C08F-220/04 Ger 54p \* AP: 1993WO-EP01642 19930626 DSNW: AU BG BR CA CZ FI HU JP KP KR LK MN NO NZ PL RO RU SK UA US VN DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL OA PT SE

DE4221381 C1 19940210 DW1994-06 C08F-251/00

12p AP: 1992DE-4221381 19920702

ZA9304655 A 19940330 DW1994-18 C08F-000/00 51p AP: 1993ZA-0004655 19930629

AU9345012 A 19940131 DW1994-22 FD: Based on WO9401476 AP: 1993AU-0045012 19930626

FI9406207 A 19941230 DW1995-12 C08F-000/00 AP: 1993WO-EP01642 19930626; 1994FI-0006207 19941230

### • Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (CHFS) CHEM FAB STOCKHAUSEN GMBH (CHFS) STOCKHAUSEN GMBH & CO KG  
Inventor(s) : KLIMMEK H; KRAUSE F



EP-648234 A1 19950419 DW1995-20 Ger 16p FD: Based on  
 WO9401476 AP: 1993EP-0914735 19930626; 1993WO-EP01642  
 19930626 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC  
 NL PT SE  
 CN1087649 A 19940608 DW1995-30 C08F-251/00 AP:  
 1993CN-0109533 19930702  
 SK9500003 A3 19950711 DW1995-37 AP: 1993WO-EP01642  
 19930626; 1995SK-0000003 19930626  
 CZ9403323 A3 19950712 DW1995-38 AP: 1994CZ-0003323  
 19930626  
 HUT069042 T 19950828 DW1995-40 FD: Based on  
 WO9401476 AP: 1993WO-EP01642 19930626; 1994HU-0003635  
 19930626  
 JP07508549 W 19950921 DW1995-46 C08F-251/00 19p FD:  
 Based on WO9401476 AP: 1993WO-EP01642 19930626; 1994JP-  
 0502884 19930626  
 AU-669191 B 19960530 DW1996-29 C08F-251/00 FD: Previous  
 Publ. AU9345012; Based on WO9401476 AP: 1993AU-0045012  
 19930626

**US5580941** A 19961203 DW1997-03 C08F-251/00 12p

FD: Based on WO9401476 AP: 1993WO-EP01642 19930626;  
 1994US-0362436 19941229  
 CZ-281718 B6 19961211 DW1997-06 C08F-251/00 FD: Previous  
 Publ. CZ9403323 AP: 1994CZ-0003323 19930626  
 TW-294673 A 19970101 DW1997-16 C08B-037/00 AP:  
 1993TW-0105027 19930623  
 IL-106100 A 19970318 DW1997-17 C08F-251/00 AP: 1993IL-  
 0106100 19930622  
 RO-111935 B1 19970331 DW1997-51 FD: Based on  
 WO9401476 AP: 1993WO-EP01642 19930626; 1994RO-0002135  
 19930626  
 US5783616 A 19980721 DW1998-36 C08K-005/07 FD: Div ex  
 US5580941 AP: 1993WO-EP01642 19930626; 1994US-0362436  
 19941229; 1996US-0713538 19960913; 1997US-0833007  
 19970404  
 JP2820320 B2 19981105 DW1998-49 C08F-251/00 15p FD:  
 Previous Publ. JP7508549; Based on WO9401476 AP: 1993WO-  
 EP01642 19930626; 1994JP-0502884 19930626  
 BR9306659 A 19981208 DW1999-03 FD: Based on  
 WO9401476 AP: 1993BR-0006659 19930626; 1993WO-EP01642  
 19930626  
 US5847065 A 19981208 DW1999-05 C08F-251/00 FD: Div ex  
 US5580941 AP: 1993WO-EP01642 19930626; 1994US-0362436  
 19941229; 1996US-0713538 19960913; 1997US-0832965  
 19970404  
 US5854191 A 19981229 DW1999-08 D06P-005/00 FD: Div ex  
 US5580941 AP: 1994US-0362436 19941229; 1996US-0713538  
 19960913  
 US5854321 A 19981229 DW1999-08 C08K-005/07 FD: Div ex  
 US5580941 AP: 1994US-0362436 19941229; 1996US-0713538  
 19960913; 1997US-0832954 19970404  
 HU-216164 B 19990428 DW1999-24 FD: Previous Publ. HU--  
 69042; Based on WO9401476 AP: 1993WO-EP01642 19930626;  
 1994HU-0003635 19930626  
 CA2138769 C 19990323 DW1999-30 C08F-251/00 AP:  
 1993CA-2138769 19930626  
 EP-648234 B1 19990922 DW1999-43 Ger FD: Based on  
 WO9401476 AP: 1993EP-0914735 19930626; 1993WO-EP01642  
 19930626 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC  
 NL PT SE  
 DE59309800 G 19991028 DW1999-51 FD: Based on EP-648234;  
 Based on WO9401476 AP: 1993DE-5009800 19930626; 1993EP-  
 0914735 19930626; 1993WO-EP01642 19930626  
 ES2137263 T3 19991216 DW2000-06 FD: Based on EP-648234  
 AP: 1993EP-0914735 19930626  
 RU2126020 C1 19990210 DW2000-21 C08F-220/02 AP:  
 1994RU-0046365 19930626  
 MX-188139 B 19980304 DW2000-45 C08F-220/004 AP:  
 1993MX-0003979 19930701  
 KR-284638 B 20010315 DW2002-16 C08F-220/04 FD: Previous  
 Publ. KR95702213; Based on WO9401476 AP: 1993WO-EP01642  
 19930626; 1994KR-0704846 19941230  
Priority n° : 1992DE-4221381 19920702  
Covered countries : 44  
Publications count : 31  
Cited patents : EP-289895; EP-324985; EP-441197

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

Accession N° : 1994-035002 [04]  
Sec. Acc. n° CPI : C1994-016174

Manual code : CPI: A03-A00A A04-A  
A04-F04A A09-A07 A10-C03 D04-A D07-  
B D11-D F03-B F03-B01 F03-F14 F03-F19  
F03-F32 F05-A06B G02-A04A G02-A05C  
Derwent Classes : A14 D25 F06 G02

Basic update code : 1994-04  
Equiv. update code : 1994-06; 1994-18;  
1994-22; 1995-12; 1995-20; 1995-30; 1995-  
37; 1995-38; 1995-40; 1995-46; 1996-29;  
1997-51; 1998-36; 1998-49; 1999-03; 1999-  
05; 1999-08; 1999-24; 1999-30; 1999-43;  
1999-51; 2000-06; 2000-21; 2000-45; 2002-  
16

Others :  
UE4

2002-03

---

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Patentschrift  
10 DE 42 21 381 C 1

21 Aktenzeichen: P 42 21 381.9-44  
22 Anmeldetag: 2. 7. 92  
43 Offenlegungstag: —  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 10. 2. 94

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 08 F 251/00  
C 14 C 3/00  
B 01 F 17/52  
D 06 P 1/48  
D 06 P 5/08  
D 06 L 1/12  
// (C08F 251/00,  
220:04,222:02,228:02,  
220:58,220:28,220:54)

DE 42 21 381 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, 47805  
Krefeld, DE

74 Vertreter:

Klöpsch, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 50667 Köln

72 Erfinder:

Krause, Frank, Dipl.-Chem. Dr., 4190 Kleve, DE;  
Klimmek, Helmut, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 37 14 732 C2  
DE 35 03 458 C2  
DE-AS 11 62 342  
DE 40 38 908 A1  
DE 40 03 172 A1  
DE 38 34 237 A1

DE 30 13 912 A1  
DE 32 49 177 T1  
AT 3 77 963  
FR 26 63 948 A1  
US 51 10 887  
US 39 28 196  
EP 04 65 287 A1  
EP 04 27 349 A2  
EP 4 65 286 A1  
EP 3 02 153 A1  
JP 61-0 31 497 A

54 Pffropf-Copolymerisate von ungesättigten Monomeren und Zuckern, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

57 Pffropfcopolymerisate aus Zucker und einer Monomermischung, erhältlich durch radikalische Pffropfcopolymerisation einer Monomermischung aus  
A) 45-96 Gew.-% wenigstens einer monoethylenisch ungesättigten C3-C10-Monocarbonsäure oder deren Salze mit einwertigen Kationen,  
B) 4-55 Gew.-% wenigstens eines monoethylenisch ungesättigten sulfonsäuregruppenhaltiger Monomeren oder dessen Salze mit einwertigen Kationen,  
C) 0-30 Gew.-% wenigstens einer wasserlöslichen, monoethylenisch ungesättigten Verbindung, die mit 2-50 Mol Alkylenoxid pro Mol modifiziert ist,  
D) 0-45 Gew.-% wenigstens eines weiteren wasserlöslichen, radikalisch polymerisierbaren Monomeren,  
E) 0-30 Gew.-% anderer, in Wasser wenig bzw. unlöslicher, radikalisch polymerisierbarer Monomere, die in der Summe aus A bis E 100 Gew.-% beträgt, in Gegenwart von Zucker, wobei der Zuckergehalt der Gesamtmischung 5-60 Gew.-% beträgt,  
ein Verfahren zu ihrer Herstellung, bei dem die Bestandteile aus Zucker und Monomeren zur Polymerisation entweder insgesamt oder lediglich in Teilen vorgelegt und der Rest dosiert oder alle Bestandteile dosiert werden sowie  
die Verwendung dieser Pffropfcopolymerisate nach Anspruch 1 als Mittel zur Bindung von mehrwertigen Metallionen, zur Inhibierung von Wasserhärte, zur Dispergierung von Pigmenten sowie als Hilfsmittel in Wasch- und Färbeflotten, insbesondere zum Nachbehandeln von Färbungen von Tex-

tilmaterialien...

DE 42 21 381 C 1

Gegenstand der Erfindung sind wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Pfropfcopolymerisate mit einer zumindest teilweisen biologischen Abbaubarkeit auf der Basis von Zuckern und monoethylenisch ungesättigten Carbon- und Sulfonsäuren sowie ggf. weiteren Monomeren. Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung in wäßrigen Systemen. Dazu zählen z. B. die Inhibierung der negativen Auswirkungen von Wasserhärte, die dispergierende Wirkung auf Pigmente, der Einsatz in Wasch- und Färbeflotten, sowie die Verwendung als Hilfsmittel bei der Lederherstellung.

Bei diesen Anwendungen der wasserlöslichen Polymere kommt es darauf an, mehrwertige Metallionen zu komplexieren, Härtebildner des Wassers am Ausfallen zu hindern oder Pigmente in hoher Konzentration bei niedriger Viskosität zu dispergieren.

Um die ökologische Akzeptanz wasserlöslicher Polymere zu erhöhen, wurde immer wieder versucht, biologisch abbaubare Produkte herzustellen. Die für die o. g. Anwendungen im technischen Einsatz befindlichen Polymeren sind in der Regel gering bis gar nicht abbaubar und werden in den Kläranlagen durch Adsorption an den Klärschlamm weitgehend fixiert und so aus dem wäßrigen System eliminiert. (Sie dazu H. J. Oppenorth in Tenside Surfactants Detergents 24 (1987) 366—369, "Umweltverträglichkeit von Polycarboxylaten".)

Polysaccharide stellen hinsichtlich ihrer biologischen Abbaubarkeit und Wasserlöslichkeit ideale Polymere dar, jedoch sind die anwendungstechnischen Eigenschaften ungenügend. Es hat deshalb Bemühungen gegeben, den Polysacchariden durch Modifizierung ein verbessertes Eigenschaftsniveau zu geben, so beschreibt z. B. die EP 0 427 349 A2 die Einführung von Carboxylgruppen durch Oxidation.

Das Calcium-Bindevermögen des so modifizierten Polysaccharids erfährt dadurch eine Verbesserung, erreicht aber bei weitem nicht das Niveau synthetischer Polycarboxylate. Mit dem Gewinn an Calcium-Bindevermögen verliert das Polysaccharid andererseits jedoch einen Teil seiner ursprünglich vorhandenen biologischen Abbaubarkeit.

Ein alternativer Weg für die Synthese von zumindest teilweise abbaubaren wasserlöslichen Polymeren ist die Pfropfcopolymerisation von Kohlenhydraten und ungesättigten carboxylgruppenhaltigen Monomeren.

Aus der DE 37 14 732 C2 sind Copolymerisate ungesättigter Carbonsäuren mit alkalischen Lösungen zur Enolatbildung befähigter Monosaccharide bekannt, die teilweisen biologischen Abbau aufweisen und deren  $\text{CaCO}_3$ -Bindvermögen im Rahmen handelsüblicher Polyacrylate liegen soll. Als zur Enolatbildung befähigte Monosaccharide werden in erster Linie Glucose, Fructose, Mannose, Maltose, Xylose und Galactose erwähnt. Das Herstellungsverfahren ist technisch aufwendig und kompliziert, da nicht die Original-Polymerisatlösung, sondern der sich durch saure Fällung ergebende Niederschlag das Endprodukt des Herstellungsverfahrens darstellt. Aus dem Vergleichsbeispiel 1 dieser vorliegenden Schrift geht hervor, daß das gefällte Polymerisat nicht in einer leicht abzutrennenden festen Form anfällt, sondern als schleimiger, schwer zu isolierender Niederschlag.

Die DE 38 34 237 A1 beschreibt den Einsatz von synthetisch aus Saccharose und Fructose herstellbaren Zuckern, der Palatinose und/oder Leukrose, nach dem Polymerisationsverfahren der DE 37 14 732 C2. Die Verwendung des preiswerten und technisch in großen Mengen verfügbaren Disaccharids Saccharose wird nach dem Verfahren der o. g. Patent/Offenlegungsschriften explizit ausgeschlossen.

Aus der DE 40 03 172 A1 sind radikalisch initiierte Pfropf-Copolymerisate aus Mono-, Oligo- bzw. Polysacchariden mit einer Kombination aus ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren als Waschmitteladditive bekannt, die zumindest eine teilweise biologische Abbaubarkeit aufweisen sollen. Darüber hinaus werden den Pfropfpolymerisaten vergleichbare bis bessere inkrustationsinhibierende Wirkungen in Textil-Waschmitteln zugeschrieben als sie von den saccharidfreien Polymeren aus ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren bekannt sind und beispielsweise in der EP 0 025 551 B1 beschrieben werden. Die als Rezepturbestandteil der DE 40 03 172 A1 vorgeschriebenen Dicarbonsäuren zeigen neben ihrer, dem Fachmann hinlänglich bekannten, schweren Polymerisierbarkeit noch einen weiteren Nachteil, der sich in einem teilweisen Verlust an Carboxylgruppen durch den Austritt von Kohlendioxid während der Polymerisation zeigt. Diese Kohlendioxidabspaltung ist in der Literatur beschrieben von BRAUN in Makromol. Chemie 96 (1966) 100—121 und TATE in Makromol. Chemie 109 (1967) 176—193 und bedeutet für das Verfahren einen ökonomischen Verlust. Außerdem wird die Effektivität des Polyelektrolyten durch den teilweisen Verlust der Carboxylgruppen gestört. Weiterhin ist der DE 40 03 172 A1 zu entnehmen, daß bei dem Einsatz von Polysacchariden eine zeitraubende saure Hydrolyse vor der Polymerisation erforderlich ist, um ihnen eine ausreichende Löslichkeit zu verleihen und daß die erfindungsgemäßen Polymerisate häufig trüb anfallen, was erfahrungsgemäß nach längerer Lagerung zu einem Absetzen der Trübe im Produkt und damit zu einer Inhomogenität führt.

In der japanischen Patentantragsveröffentlichung JP-A 61 31 497 wird die Verwendung eines Pfropfpolymeren als biologisch abbaubare Waschmittelkomponente beschrieben. Diese Pfropfpolymeren sind aus Polysaccharid vom Typ Stärke oder Dextrin oder Cellulose und wasserlöslichen Monomeren aufgebaut, wobei unter den wasserlöslichen Monomeren diejenigen mit Carboxylgruppen und unter diesen wiederum (Meth)Acryl-, Itacon-, Malein- oder Fumarsäure eindeutig bevorzugt werden. In den Anwendungsbeispielen werden Pfropfpolymeren aus Dextrin und Acrylsäure beschrieben, die Dextringehalte von 67 bis 34 Gew.-% aufweisen. Die biologische Abbaubarkeit wurde entsprechend den MITI-Richtlinien getestet und bewegte sich zwischen 42 und 10%, d. h. sie lag noch unter dem Gehalt an Naturstoff im Pfropfpolymerisat. Bezüglich des Calciumbindevermögens und der Beständigkeit gegen Hartwasser werden keine Angaben gemacht. Die Waschkraft eines diese Pfropfpolymeren enthaltenden Waschmittels war, trotz einer sehr hohen Einsatzmenge von 20 Gew.-% Pfropfpolymer, nur auf dem Niveau eines Vergleichs-Waschmittels mit der dem Pfropfpolymer entsprechenden Menge an Zeolith.

In der EP 0 465 287 A1 wird eine Waschmittelkomposition beschrieben, die u. a. ein Pfropfpolymer als Builder enthält, der aus synthetischer Polydextrose und einem ungesättigtem wasserlöslichem Monomer aufgebaut ist.



Ausdrücklich bevorzugt werden die Monomeren (Meth)Acrylsäure bzw. in Kombination mit Malein- oder Itaconsäure. In den Beispielen werden lediglich Pfropfpolymeren aus Polydextrose und Acrylsäure aufgeführt und bei einem Waschversuch wurde im Vergleich zu Zeolith eine um 46% verminderte Inkrustation gefunden. Dieses Ergebnis ist deutlich schlechter als die Resultate der Waschversuche mit den Pfropfpolymerisation gemäß DE 40 03 172 A1, wo Inkrustationsinhibierungen von bis zu 57% erreicht wurden.

Demzufolge sind die Pfropfpolymerisate nach EP 0 465 287 A1 und nach JP-A 61 31 497 in Waschprozessen weniger wirksam als die nach DE 40 03 172 A1. Für eine vergleichende Beurteilung des Calciumbindevermögens oder etwa der Inhibierung von Hartwasserbestandteilen der beschriebenen Pfropfpolymeren fehlen vergleichbare Daten. Da aber z. B. beide Eigenschaften bei Waschversuchen mit von Bedeutung sind, dürfte die Polymere nach DE 40 03 172 A1 auch darin besser sein.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, in einem einfachen technischen Verfahren unter Vermeidung decarboxylierender Monomere klar wasserlösliche saccharidhaltige Pfropfcopolymere herzustellen, die wenigstens eine teilweise biologische Abbaubarkeit aufweisen und eine erhöhte Effizienz bezüglich der mehrwertigen Metallionen komplexierenden Eigenschaften gegenüber dem Stand der Technik zeigen sowie gute Inhibitoren für Wasserhärte sind und dispergierende Eigenschaften für Stoffe in wäßrigen Systemen haben.

Erfindungsgemäß wurden die Ziele durch ein Copolymerisat aus Zucker und einer Monomerisierung folgender Zusammensetzung erhalten:

- A) 45–96 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte  $C_3$ – $C_{10}$ -Monocarbonsäure oder deren Salze mit einwertigen Kationen,
  - B) 4–55 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte monosulfonsäuregruppen haltige Monomere oder deren Salze mit einwertigen Kationen,
  - C) 0–30 Gew.-% wasserlösliche, monoethylenisch ungesättigte Verbindungen, die mit 2–50 Mol Alkylenoxid pro Mol modifiziert sind,
  - D) 0–45 Gew.-% anderer wasserlöslicher, radikalisch polymerisierbarer Monomere
  - E) 0–30 Gew.-% anderer, in Wasser wenig bzw. unlöslicher, radikalisch polymerisierbarer Monomere
- Die Summe der Polymerisationskomponenten aus A bis E beträgt immer 100 Gew.-%.
- F) Der Zuckeranteil des Pfropf-Copolymerisates beträgt 5–60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung (Summe aus A bis F).

Zucker sind erfindungsgemäß mono-, di- und oligomere Verbindungen aus Zuckereinheiten, wie sie z. B. die natürlich vorkommenden Verbindungen Saccharose, Glucose und Fructose und deren Mischungen als auch die sauren und enzymatischen Verzuckerungsprodukte der Polysaccharide, die Mischungen aus Mono-, Di- und Oligosacchariden darstellen. Aufgrund der Verfügbarkeit und des Preises sind vor allem Saccharose, Glucose, Fructose und Stärkeverzuckerungsprodukte bevorzugt.

Für die unter A) genannten monoethylenisch ungesättigten  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Monocarbonsäuren kommen Acrylsäure, Vinylacrylsäure, 3-Vinyl-propionsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Dimethacrylsäure, 2-Pentensäure, 3-Hexensäure und 2-Hexensäure, deren Alkali- bzw. Ammonium- bzw. Aminsäure sowie entsprechende Mischungen in Frage. Bevorzugt sind Methacrylsäure, Acrylsäure und Vinylacrylsäure, besonders bevorzugt sind Acrylsäure und Methacrylsäure.

Bei den in der Gruppe B) genannten sulfonsäurehaltigen Monomeren sind insbesondere Allyl- und Methallylsulfonsäure und Acrylamidomethylpropansulfonsäure sowie Vinylsulfonsäure bzw. deren Salze (gemäß Definition in A)) bevorzugt.

Die unter C) genannten Monomere sind Polyglykolether und/oder Ester von (Meth)Acrylsäure und (Meth)Allylalkohol, die gegebenenfalls endverschlossen sein können, beispielhaft seien hier ein mit 10 Mol Äthylenoxid veräthertes Allylalkohol und ein Methoxypoly-(ethylenglykol)methacrylat mit 20 Äthylenoxideinheiten genannt.

Die unter D) genannten Monomere haben aufgrund ihrer Funktionalität einen das Molekulargewicht erhöhenden Charakter, was durch einen höheren Polymerisationsgrad bzw. durch Verzweigungen und Vernetzungen erreicht wird. Geeignet sind somit gut polymerisierbare Monomere und solche mit zwei oder mehreren ethylenischen Doppelbindungen, die als bifunktionelle Vernetzer wirken oder auch Monomere mit einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und einer anderen funktionellen Gruppe. Beispiele hierfür sind (Meth)acrylamid, Allylmethacrylat und Glycidylmethacrylat.

Als Monomere nach E) kommen beispielsweise Alkyl- und/oder Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureester, Maleinsäuremono- und -dialkylester sowie N-Alkyl- und N,N-Dialkyl-(meth)acrylamide und Vinylcarbonsäureester in Frage, z. B. Methyl-, Ethyl- und Butyl(meth)acrylate, die entsprechenden Hydroxyethyl-, -propyl-, -butyl(meth)acrylate, N-Methyl-, N-Dimethyl-, N-tert.-Butyl- und N-Octadecylacrylamid sowie Maleinsäuremono- und -diethylester sowie Vinylacetat und Vinylpropionat sofern die damit hergestellten Copolymere wasserlöslich sind.

Die vorgenannten Zucker und Monomeren sind nur beispielhaft erwähnt und sollen keinerlei einschränkende Bedeutung beeinhalteten.

Die erfindungsgemäßen Polymere können nach an sich bekannten Polymerisationsmethoden in Lösung oder Suspension erhalten werden.

Vorzugsweise wird die Polymerisation der Monomeren in wäßriger Lösung durchgeführt. Die Initiierung der Polymerisation erfolgt mit Hilfe von in Radikale zerfallenden Polymerisationsinitiatoren. Verwendet werden können Redox-Systeme und thermisch zerfallende Radikalbildner bzw. Kombinationen daraus.

Als Initiatoren eignen sich vor allem Peroxide, wobei Wasserstoffperoxid bzw. dessen Kombination mit Salzen der Peroxidischwefelsäure bevorzugt sind. Die Initiatoren werden kombiniert mit an sich bekannten Reduktionsmitteln, wie z. B. Natriumsulfit, Hydrazin, Schwermetallsalzen u. a. Das Initiatorsystem kann je nach

Durchführung der Polymerisation kontinuierlich dosiert oder in Portionen oder bei wechselnden pH-Werten zugefügt werden. Die Molekulargewichte können in bekannter Weise durch Regler, wie z. B. Mercaptoverbindungen, beeinflusst werden.

Die Pfpf-Copolymerisation kann so geführt werden, daß man einen Teil des Monomergemisches vorlegt, die Polymerisation startet und dann die Monomerenmischung zudosiert. Die Zuckerkomponente wird entweder komplett in die Vorlage gegeben oder zusammen mit der Monomerenmischung dosiert oder aber nur zu einem Teil vorgelegt und zum anderen Teil dosiert. Die Temperatur bei der Copolymerisation kann in einem weiten Bereich schwanken. Je nach verwendeten Initiatoren können Temperaturen zwischen 50°C und 190°C optimal sein. Möglich ist es, die Polymerisation am Siedepunkt des Lösungsmittels oder unter Druck bei darüberliegenden Temperaturen durchzuführen.

Oft kann es vorteilhaft sein, die Polymerisation unter adiabatischen Bedingungen durchzuführen. Der Polymerisationsstart erfolgt dann zweckmäßig bei niedrigen Temperaturen, z. B. bei 25°C. Die durch die freiwerdende Polymerisationswärme erreichte Endtemperatur hängt von den eingesetzten Monomeren und Konzentrationsverhältnissen ab und kann bei einem entsprechenden Druck z. B. bis 180°C betragen.

Der pH-Wert kann während der Copolymerisation in einem weiten Bereich schwanken. Vorteilhaft wird die Copolymerisation bei niedrigen pH-Werten durchgeführt, etwa in der Art, daß die eingesetzte Acrylsäure nicht oder nur teilweise vorneutralisiert wird und man erst gegen Ende der Polymerisation neutral (pH 7–8) einstellt.

In den folgenden Beispielen werden Herstellung und Eigenschaften der erfindungsgemäßen Pfpfcopolymerisate erläutert. Überraschend war die Tatsache, daß das Bindevormögen für mehrwertige Kationen gegenüber Pfpfcopolymeren, die unter Verwendung von Maleinsäureanhydrid hergestellt werden, deutlich erhöht ist. Darüber hinaus wird mit den erfindungsgemäßen Produkten eine starke Verzögerung der Ausfällung unlöslicher Calcium- und Magnesiumsalze erreicht. Am Beispiel von Talkum-Slurries wird die dispergierende Wirkung auf Pigmente der erfindungsgemäßen Pfpfcopolymere beschrieben und die biologische Abbaubarkeit nach dem modifizierten MITI-Test (OECD-Richtlinie Nr. 301) demonstriert.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate sind auch als Hilfsmittel in Wasch- und Färbeflotten kontinuierlicher und diskontinuierlicher Art anwendbar, wobei der unfixierte Farbstoff entfernt wird und gute Wasch-, Wasser- und Reibechtheiten erreicht werden. Im Falle von Polyesterfasern wird zusätzlich die Abtrennung von sich herauslösenden und den Färbeprozess störenden oligomeren Polyesterbestandteilen durch die dispergierende Wirkung der Polymeren erreicht.

Bei der Lederherstellung bewirken die erfindungsgemäßen Polymerisate während der Chromgerbung eine erhöhte Chromaufnahme durch das Leder und in der Nachgerbung füllende und weichmachende Eigenschaften.

Aufgrund der hohen Effizienz der erfindungsgemäßen Polymerisate, aus der sich niedrige Einsatzkonzentrationen in der Anwendung ergeben, und der guten biologischen Abbaubarkeit weisen die Produkte eine hohe ökologische Akzeptanz auf.

Die in den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen ausgeführten Polymerisationsreaktionen wurde im 2-Liter-Reaktionskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Dosiereinrichtungen für flüssige und gasförmige Stoffe durchgeführt.

#### Beispiele 1–7

Eine Mischung aus Acrylsäure, Zucker, Natriummethallylsulfonat, einem weiteren Comonomer und Wasser wird mit 50%iger Natronlauge im Reaktor teilneutralisiert, auf 25°C abgekühlt und mit 8,8 g Mercaptoethanol, 0,02 g Eisensulfat in 10,0 g Wasser und 3 g 35%igem Wasserstoffperoxid versetzt. Wenn die durch die einsetzen- de Polymerisationsreaktion ansteigende Temperatur im Reaktor über 75°C steigt, wird nach Erreichen der maximalen Temperatur auf 75°C zurückgeköhlt. Bleibt die Temperatur unter 75°C, wird nach Erreichen des Temperaturmaximums auf 75°C aufgeheizt. Dann werden 2 g Hydroxylammoniumchlorid in 15,7 g Wasser und 14,3 g 35%iges Wasserstoffperoxid in den Reaktor gegeben und ein erneutes Ansteigen der Temperatur abge- wartet. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wird auf 95°C erhitzt und 2 Stunden bei dieser Tempera- tur gehalten, dann abgeköhlt und bei 40 bis 45°C mit 50%iger Natronlauge neutralisiert. Die Polymerisate sind braun gefärbt und klar. Die eingesetzten Mengen und Angaben zu den Polymerisaten sind in Tabelle 1 auf- geführt.

#### Beispiel 8

Der Ablauf der Polymerisation entspricht dem der Beispiele 1–7 mit der Änderung, daß die Teilneutralisation Anfang unterbleibt und sauer polymerisiert wird.

Tabelle 1

Beispiel	Acrylsäure	Mengenangaben (g) – Zuckerkomponente	Na-Methallyl- sulfonat	Comonomer	Natronlauge Anfang + Ende	Wasser	Viskosität (mPa · s)	Feststoff- gehalt (%)	pH-Wert
1	140	108,9 Saccharose	72,6	–	36 + 114,7	474	20	39,1	8,4
2	112	145,2 Saccharose	72,6	–	28,8 + 81	506	31	38,3	5,9
3	212	150 Saccharose	–	150 AMPS*	54,6 + 173,9	205	1200	51,1	7,3
4	126	108,9 Saccharose	90,8	–	32,4 + 103,3	485	34	37,8	7,2
5	168	72,6 Saccharose	72,6	–	43,2 + 137,7	452	72	39,5	8,4
6	238	36,3 Saccharose	18,1	–	61,2 + 195	397	200	39,4	8,0
7	154	108,9 Saccharose	54,5	–	39,6 + 126,2	463	40	37,9	7,3
8	212	150 Saccharose	75	–	– + 228,4	288	780	52,0	6,5
9	140	109 Saccharose	54,5	18,3 MPEG-** 1000-MA	36 + 114,7	441	56	37,7	6,6
10	140	109 Saccharose	36,3	36,3 AAEO- 20***	36 + 114,7	478	68	37,4	6,6
11	140	109 Saccharose	36,3	36,3 AAEO- 10****	36 + 114,7	478	48	37,9	6,4

\* = 50%ige Lösung des Natriumsalzes der Acrylamidomethylpropansulfonsäure

\*\* = Methoxy(polyethylenglykol)methacrylat; Molmasse 1068

\*\*\* = Allylalkoholethoxylat mit 20 Mol Ethylenoxid

\*\*\*\* = Allylalkoholethoxylat mit 10 Mol Ethylenoxid

## Beispiele 9–11

Der Ablauf der Polymerisation entspricht dem der Beispiele 1–8, bezüglich der Menge Mercaptoethanol wurden hier jedoch nur 4,4 g eingesetzt.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

## Beispiel 12

224 g Acrylsäure werden im Polymerisationsreaktor mit 381,6 g Wasser vermischt und mit 64 g 45%iger Natronlauge teilneutralisiert. In diese Lösung werden 36,3 g Saccharose und 36,3 g Natriummethallylsulfonat eingerührt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 8,8 g Mercaptoethanol, 0,02 g Eisen-II-sulfat in 10,0 g Wasser und 3 g 35%igem Wasserstoffperoxid. Die Temperatur steigt von 25°C auf 101°C, um dann wieder abzufallen. Bei 75°C werden 2 g Hydroxylammoniumchlorid in 15 g Wasser und 14,3 g 35%iges Wasserstoffperoxid zugegeben, wodurch die Temperatur auf 79°C ansteigt. Die Temperatur wird durch Heizen auf 95°C gebracht und für 2 h gehalten. Man setzt nun 15 g 35%iges Wasserstoffperoxid dazu, senkt die Temperatur auf 70°C, neutralisiert mit 204 g 45%iger Natronlauge und polymerisiert noch 30 Minuten bei 70°C nach. Das fertige Polymerisat ist hellgelb und klar, hat einen Trockensubstanzgehalt von 41,1%, eine Viskosität von 80 mPa · s und einen pH-Wert von 6,6. Als Zahlen- und Gewichtsmittel des Molekulargewichts wurde  $M_n = 1412$  und  $M_w = 4939$  gefunden. Der Restmonomergehalt an Acrylsäure beträgt 0,006% und der an Natriummethallylsulfonat 0,143%.

## Beispiel 13

82,2 g Acrylsäure werden mit 414,8 g Wasser verdünnt und mit 21,1 g Natronlauge (50%ig), 58,1 g Natriummethallylsulfonat, 116,2 g Saccharose und 205,4 g Acrylamidlösung (40%ige wäBr. Lösung) vermischt. Nach Zugabe von 8,8 g Mercaptoethanol, 0,02 g Eisen-II-sulfat in 10 g Wasser und 3 g 35%igem Wasserstoffperoxid steigt die Temperatur von 25°C auf 70°C, worauf 2 g Hydroxylammoniumchlorid in 15 g Wasser und 14,3 g 35%iges Wasserstoffperoxid hinzugefügt werden. Daraufhin steigt die Temperatur auf 79°C und wird dann mittels eines Heizbades auf 95°C erhöht und für 2 h gehalten. Danach wird auf 45°C abgekühlt und mit 67,3 g 50%iger Natronlauge neutralisiert. Das Polymerisat ist dunkelbraun gefärbt und klar, die Trockensubstanz beträgt 36,8%, die Viskosität liegt bei 35 mPa · s und der pH-Wert beträgt 7,00.

## Beispiel 14

192,8 g Acrylsäure werden mit 272,6 h Wasser, 55,1 g 45%iger Natronlauge, 100 g Natriummethallylsulfonat und 150 g Saccharose vermischt. Bei 25°C werden 8,8 g Mercaptoethanol, 0,02 g Eisensulfat in 10 g Wasser und 3 g 35%iges Wasserstoffperoxid zugefügt. Die Temperatur steigt auf 91°C, um dann wieder abzufallen. Ab 72°C werden 2 g Hydroxylammoniumchlorid in 15 g Wasser und 14,3 g 35%iges Wasserstoffperoxid zugegeben, worauf die Temperatur auf 93°C ansteigt. Es werden nochmals 2 g Hydroxylammoniumchlorid in 15 g Wasser und 14,3 g 35%iges Wasserstoffperoxid zugefügt und eine Temperatur von 95°C für 2 h beibehalten. Das Polymerisat ist klar und von dunkelbrauner Farbe, der pH-Wert beträgt 6,3, die Viskosität liegt bei 530 mPa · s und die Trockensubstanz bei 51,2%. Als Zahlen- und Gewichtsmittel des Molekulargewichts wurde  $M_n = 841$  und  $M_w = 2554$  gefunden. Der Restmonomergehalt an Acrylsäure beträgt 0,002% und der an Natriummethallylsulfonat 0,77%.

## Beispiel 15

30 Gew.-% einer Mischung aus 212,1 g Acrylsäure, 150 g Saccharose, 75 g Natriummethallylsulfonat, 287,7 g Wasser und 54,6 g 50%iger Natronlauge werden im Reaktor vorgelegt und bei 21°C mit 2,6 g Mercaptoethanol, 0,9 g 35%igem Wasserstoffperoxid und 0,02 g Eisen-II-sulfat in 8,6 g Wasser versetzt, worauf die Temperatur auf 86°C steigt. Es werden nun 6,2 g Mercaptoethanol und 0,02 g Eisen-II-sulfat in 8,6 g Wasser zugegeben und gleichzeitig innerhalb 1 Stunde der Rest der o. g. Monomermischung sowie eine Lösung aus 2,1 g 35%igem Wasserstoffperoxid in 1,4 g Wasser zudosiert. Die Temperatur wird bei 85°C gehalten. Nach dem Ende der Dosierung werden 14,3 g 35%iges Wasserstoffperoxid zugefügt. Die Temperatur steigt auf 97°C, um dann wieder abzufallen. 2 g Hydroxylammoniumchlorid in 8,5 g Wasser werden bei Erreichen von 85°C zugegeben und die Temperatur für 2 Stunden beibehalten. Danach kühlt man auf 40°C ab und neutralisiert mit 173,8 g 50%iger Natronlauge. Das Polymerisat ist dunkelbraun und klar, die Trockensubstanz beträgt 52,8%, der pH-Wert 6,7 und die Viskosität 1040 mPa · s. Das Zahlen- und Gewichtsmittel des Molekulargewichts wurde mit  $M_n = 1755$  und  $M_w = 6773$  bestimmt. Der Restgehalt an Acrylsäure beträgt 0,01% und der an Natriummethallylsulfonat 0,32%.

## Beispiel 16

212,1 g Acrylsäure werden mit 281,3 g Wasser, 54,6 g 50%iger Natronlauge, 75 g Natriummethallylsulfonat und 150 g Saccharose vermischt und bei 25°C mit 8,8 g Mercaptoethanol, 0,02 g Eisen-II-sulfat in 10 g Wasser und 3 g 35%igem Wasserstoffperoxid versetzt. Die Temperatur steigt auf 101°C, um danach wieder zu sinken. Ab 80°C werden 2 g Hydroxylammoniumchlorid in 8,6 g Wasser und 5 g Natriumpersulfat in 15,0 g Wasser zugefügt, anschließend hält man für 70 Minuten eine Temperatur von 85°C. Nach dem Abkühlen auf 40°C neutralisiert man mit 173,8 g 50%iger Natronlauge. Das Polymerisat ist klar und gelb, hat einen Trockensub-

stanzgehalt von 51,5%, eine Viskosität von 360 mPa · s und einen pH-Wert von 6,5.

#### Beispiel 17

212,1 g Acrylsäure werden mit 2,5 g Triäthylamin, 281,3 g Wasser, 54,6 50%iger Natronlauge, 75 g Natriummethallylsulfonat und 150 g Saccharose vermischt und bei 20°C mit 0,02 g Eisen-II-sulfat in 10 g Wasser und 3 g 35%igen Wasserstoffperoxid versetzt. Unter leichter Erwärmung steigt die Temperatur innerhalb von 90 Minuten auf 102°C. Danach läßt man auf 75°C abkühlen, gibt 2 g Hydroxylammoniumchlorid in 15 g Wasser und 14,3 g 35%iges Wasserstoffperoxid hinzu und rührt eine Stunde bei 95°C. Dann kühlt man auf 40°C ab und neutralisiert mit 174 g 50%iger Natronlauge. Das Polymerisat ist klar und braun, hat eine Trockensubstanzgehalt von 52,3%, eine Viskosität von 1900 mPa · s und einen pH-Wert von 7,6. Das Zahlen- und Gewichtsmittel des Molekulargewichts wurde mit  $M_n = 2558$  und  $M_w = 8467$  bestimmt.

#### Beispiel 18

74,7 g Acrylsäure, 26,4 g Natriummethallylsulfonat, 150 g Saccharose, 186,6 g Wasser und 43,4 g Natriumhydroxyd werden miteinander gelöst und im Reaktor vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Dazu wird in einem Zeitraum von 5 Stunden eine Lösung aus 137,4 g Acrylsäure, 48,6 g Natriummethallylsulfonat und 50 g Wasser dosiert sowie über 6 Stunden je 80 g 30%iges Wasserstoffperoxid und 96 g einer 25%igen wäßrigen Natriumpersulfatlösung. Im Anschluß an die Dosierung wird noch 1 Stunde nachgerührt, dann auf 40°C abgekühlt und mit 166,9 g 50%iger Natronlauge neutralisiert. Das Polymerisat ist farblos und klar, hat einen Trockensubstanzgehalt von 52% und eine Viskosität von 820 mPa · s. Der Restmonomergehalt beträgt 0,002% Acrylsäure und 0,025% Natriummethallylsulfonat. Als Zahlen- und Gewichtsmittel des Molekulargewichts wurde  $M_n = 2014$  und  $M_w = 5135$  bestimmt.

#### Beispiel 19

190,8 g Acrylsäure, 261,0 g Wasser, 49,0 g 50%ige Natronlauge, 150 g Saccharose, 75 g Natriummethallylsulfonat und 21,2 g Vinylacetat werden miteinander gelöst und im Reaktor vorgelegt. Nach Zugabe von 8,8 g Mercaptoethanol, 0,02 g Eisen-II-sulfat in 10 g Wasser und 3 g 35%igem Wasserstoffperoxid steigt die Temperatur von 23°C auf 88°C an, um dann wieder auf 75°C abzufallen, worauf 2 g Hydroxylammoniumchlorid in 15 g Wasser und 14,3 g 35%iges Wasserstoffperoxid hinzugefügt werden. Die Temperatur steigt kurzzeitig auf 90°C und wird dann mittels eines Heizbades auf ca. 86°C für 1 h gehalten. Nun wird ein Wasserabscheider aufgesetzt, um nicht umgesetztes Vinylacetat abdestillieren. Dabei werden 5 g Vinylacetat und 31,7 g Wasser innerhalb einer Stunde abgetrennt, die Temperatur im Reaktor steigt dabei auf 99°C. Anschließend wird abgekühlt und mit 50%iger Natronlauge neutralisiert. Das Polymerisat ist klar und von dunkelbrauner Farbe, der Trockensubstanzgehalt beträgt 51%.

#### Vergleichsbeispiel 1 (nach DE 37 14 732 C2, Beispiel 2)

108 g Acrylsäure werden mit 300 g 20%iger Natronlauge neutralisiert. 91 g Glucose werden in 100 g Wasser gelöst und mit 49 g 35%iger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung vermischt. 100 g Wasser werden im Reaktionsgefäß auf 85°C erhitzt, und dann läßt man über 90 Minuten die Acrylsäure- und Glucose-Lösung zulaufen, der pH-Wert wird bei 9,0 gehalten. 10' nach Abschluß der Dosierung steigt die Temperatur im Reaktionsgefäß plötzlich auf 103°C an, und das Polymerisat verfärbt sich gelb. Anschließend wird abgekühlt.

Die Polymerlösung hat einen Feststoffgehalt von 30,6% und eine Viskosität von 200 mPa · s. Durch Zugabe von Salzsäure läßt sich das Polymer in Form eines schleimigen Niederschlags ausfällen.

#### Vergleichsbeispiel 2 (nach DE 40 03 172 A1, Beispiel 21)

243 g Wasser, 160 g Saccharose, 47,9 g Maleinsäureanhydrid, 0,57 g phosphorige Säure und 2 g Natriumhydrogensulfat werden im Reaktionsgefäß vorgelegt und im Stickstoffstrom 1 Stunde bei 80°C gerührt. Dann fügt man zur Vorlage langsam 70,5 g 50%ige Natronlauge zu und dosiert innerhalb von 5 Stunden bei 80°C eine Lösung von 133,6 g Acrylsäure in 141,9 g Wasser und innerhalb von 6 Stunden Lösungen von 8,1 g 35%igen Wasserstoffperoxid in 37,6 g Wasser und 2,85 g Natriumsulfat in 40 g Wasser gleichmäßig dazu. Anschließend wird der Ansatz noch 2 Stunden nacherhitzt. Die Polymerlösung hat einen Feststoffgehalt von 37,7% und eine Viskosität von 155 mPa · s.

#### Vergleichsbeispiel 3 (nach DE 40 03 172 A1, Beispiel 25)

290 g Maltodextrin MD 14 (DE-Wert 14, Fa. Avebe), 470 g Wasser, 4,2 ml 0,1%ige wäßrige Lösung von Eisen-II-ammoniumsulfat, 101,4 g Maleinsäureanhydrid und 74,5 g Natriumhydroxid werden im Reaktionsgefäß vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Nach Siedebeginn dosiert man innerhalb von 5 Stunden eine Mischung aus 120 g Acrylsäure und 132,7 g einer 50%igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der Acrylamidomethylpropan-sulfonsäure und innerhalb von 6 Stunden 80 g 30%iges Wasserstoffperoxid und eine Lösung von 24 g Natriumpersulfat in 72 g Wasser und hält dabei die Temperatur am Siedepunkt des Gemisches. Nach Ende der letzten Initiator dosierung wird 1 h nacherhitzt. Dann wird mit 155 g 50%iger Natronlauge neutralisiert. Man erhält eine trübe braune Lösung mit einem Feststoffgehalt von 45,2% und einer Viskosität von 560 mPa · s. Innerhalb von

14 Tagen hat sich aus der trüben Lösung ein Niederschlag abgesetzt.

#### Vergleichsbeispiel 4

- 5 108,9 g Saccharose, 185 g Wasser, 77 g Maleinsäureanhydrid, 2,2 mg Eisen-II-ammoniumsulfat und 112,8 g 50%ige Natronlauge werden im Reaktor vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Nach Siedebeginn wird innerhalb von 4 Stunden eine Lösung aus 77 g Acrylsäure, 54,4 g Natriummethallylsulfonat und 94 g Wasser und innerhalb von 5 Stunden eine Lösung aus 34 g 35%igem Wasserstoffperoxid, 12 g Natriumpersulfat und 66 g Wasser zudosiert. Danach rührt man noch 1 Stunde am Rückfluß nach und neutralisiert anschließend mit 93,6 g 50%iger Natronlauge. Die braune Polymerlösung ist klar, hat eine Viskosität von 74 mPa · s und einen Feststoffgehalt von 43,8%. Während der gesamten Polymerisationsreaktion war eine Entwicklung von Kohlendioxid zu beobachten.

- 15 Vergleichsbeispiel 4 wurde entsprechend DE 40 03 172 A1 mit Maleinsäureanhydrid als Comonomer hergestellt und demonstriert den dadurch bedingten Verlust an Carboxylgruppen durch CO<sub>2</sub>-Abspaltung und den starken Abfall im Calciumbindevermögen (Tabelle 4) im Vergleich zum erfindungsgemäßen Polymerisat nach Beispiel 7. Vergleichsbeispiel 4 unterscheidet sich in der Monomierzusammensetzung von Beispiel 7 lediglich dadurch, daß 50% der Acrylsäure durch Maleinsäureanhydrid ersetzt worden sind.

#### Vergleichsbeispiel 5

- 20 154 g Acrylsäure, 444 g Wasser, 54,5 g Natriummethallylsulfonat, 113,7 g Maltodextrin (DE-Wert 20) und 39,6 g 50%ige Natronlauge werden im Reaktor gelöst und bei 28°C mit 4,4 g Mercaptoethanol, 0,02 g Eisensulfat in 8,6 g Wasser und 3 g 35%igem Wasserstoffperoxid in 1,4 g Wasser versetzt. Die Temperatur steigt bis auf 62°C. Nun werden 2 g Hydroxylammoniumchlorid in 8,6 g Wasser und 14,3 g 35%iges Wasserstoffperoxid in 7 g Wasser zugegeben. Die Temperatur steigt nochmals an, um bei 75°C ihr Maximum zu erreichen. Mit einem externen Heizbad wirft die Temperatur auf 95°C erhöht und für 2 Stunden gehalten. Danach wird auf 30°C abgekühlt und mit 126,2 g 50%iger Natronlauge neutralisiert und mit 13,7 g Wasser auf einen Feststoffgehalt von 36,5% eingestellt. Das Polymerisat ist trüb, von brauner Farbe und hat eine Viskosität von 90 mPa · s. Die Trübung setzt sich innerhalb weniger Tage als Niederschlag ab.

- 30 Vergleichsbeispiel 5 wurde in Anlehnung an Beispiel 7 durchgeführt, allerdings ist die Zuckerkomponente gegen ein Stärkederivat (Maltodextrin) ausgetauscht. Damit wird demonstriert, daß die Verwendung höhermolekularer Polysaccharide zu trüben und einheitlichen Polymerisaten führt.

#### Bestimmung der Beständigkeit gegenüber hartem Wasser

- 35 Zu einem Prüfwasser von 33,6°dH (reine Calciumhärte) wird eine bestimmte Menge 10%iger Pffropfcopolymer-Lösung gegeben, 5 Minuten auf einer Heizplatte gekocht und anschließend optisch bezüglich Klarheit, Opaleszenz und Trübung beurteilt. Durch Variation der Menge an Pffropfcopolymer wird die Konzentration an Gramm Produkt (Trockensubstanz) pro Liter Hartwasser ermittelt, bei der nach vorhergehender Trübung/Opaleszenz erstmals eine klare Lösung auftritt.

- 40 Die Ergebnisse machen deutlich, daß mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten eine wirksame Inhibierung von Kesselstein oder ähnlichen Ablagerungen bzw. Ausfällungen von Bestandteilen des Hartwassers verhindert werden kann.

45 Tabelle 2

	Produkt; Beispiel	Hartwasserbeständigkeit, klar bei (g T.S./l)
50	4	1,5
	8	2,0
	9	0,5
	12	2,0
55	13	> 1,0
	16	2,5
	Vergleichsbeispiel 1	> 3,0
	Vergleichsbeispiel 2	3,0

#### Dispergierversuche

- 60 Um die dispergierende Wirkung der erfindungsgemäßen Pffropfcopolymere auf Pigmente zu zeigen, wurde Talkum (Finntalc C10, Fa. OMYA) in wäßrige Pffropfcopolymerlösungen von pH 12,0 bis zu einem Pigmentgehalt von 65% eingerührt und die Viskosität sofort bzw. nach 7 Tagen gemessen und die Aufrührbarkeit (1 — > 6) benotet. Als Stand der Technik wurde die Kombination aus POLYSALZ-S/LUMITEN-P-T (Fa. BASF) herangezogen. Der Zusatz des Dispergiermittels betrug 0,2%/atro Pigment bzw. im Falle von POLYSALZ-S/LUMITEN-P-T entsprechend der Empfehlung des Herstellers folgend 0,15/1% auf atro Pigment.

Tabelle 3

Slurry-Viskosität.				Aufrührbarkeit	5
Dispergator (mPa.s, Brookf., 100 rpm)				1: sehr gut	
sofort	n. 7 Tagen	n. 14 Tagen		6: sehr schlecht	
Beispiel 1	262	261	280	3 - 4	10
Beispiel 3	290	455	-	3	15
LUMITEN P-T	280	340	358	3	
POLYSALZ S	280	340	358	3	20

## Bestimmung des Calciumbindevermögens

Das Calciumbindevermögen wird nach dem sog. Hampshire-Test durchgeführt, bei dem man das Polymer in Gegenwart von Carbonationen mit Calciumacetat-Lösung titriert. Der Endwert der Titration wird in mg  $\text{CaCO}_3/\text{g}$  Polymer angegeben. 25

Durchführung: 1 g Komplexbildner wird in 50 ml dest. Wasser gelöst, mit Natronlauge neutralisiert, mit 10 ml 2%iger Natriumcarbonat-Lösung versetzt, auf 100 ml aufgefüllt und der pH-Wert auf 11,0 eingestellt. Die Titration erfolgt mit 0,25 m Calciumacetatlösung bis zum Auftreten einer andauernden deutlichen Trübung/Fällung. Die Vorstufe zur Trübung macht sich in einer leichten Opaleszenz bemerkbar, der Übergang ist je nach Komplexbildner schmal oder breit. Einige der erfindungsgemäßen Polymerisate haben eine so hohe Komplexierfähigkeit, dass außer einer Opaleszenz keine weitere Trübung auftritt. 30

Tabelle 4

Produkt; Beispiel Nr.	Calciumbindevermögen nach Hampshire (mg $\text{CaCO}_3/\text{g}$ Polymer)	35
1	1898	
2	990	40
3	leicht opal, keine Trübung/Fällung	
4	2104	
5	2148	
7	1642	45
8	2061	
9	leicht opal, keine Trübung/Fällung	
10	1931	
11	2972	
12	1169	50
13	> 3000	
14	2216	
15	1450	
16	1490	
18	2272	55
Vergleichsbeispiel 1	299	
Vergleichsbeispiel 2	697	
Vergleichsbeispiel 4	497	60

Die erfindungsgemäßen Polymerisate zeigen sehr hohe Werte für das Calciumbindevermögen. Durch Mitverwendung von Maleinsäureanhydrid (Vergleichsbeispiele 2 und 4) bzw. durch das Fehlen von Sulfonsäuregruppen enthaltendem Monomer (Vergleichsbeispiel 1) entstehen Polymerisate mit schlechterem Bindevermögen für Calcium. 65

## Biologische Abbaubarkeit

Die biologische Abbaubarkeit kann nach verschiedenen Methoden ermittelt werden. Der Zahn-Wellen-Test untersucht z. B. die Kohlenstoffabnahme in einem Klärschlamm enthaltenden Testmedium. Da die Kohlenstoffabnahme sowohl über biologischen Abbau als auch über Adsorption am Klärschlamm geschehen kann, ist eine Interpretation der Ergebnisse nicht eindeutig möglich.

Zur Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit wurde daher ein modifizierter MITI-Test (OECD Guideline 301 for Testing Chemicals) herangezogen, bei dem die während des Abbaus entstehende Kohlendioxidmenge gemessen wird. Beurteilungsfehler durch Adsorptionsprobleme am Klärschlamm treten dabei nicht auf. Das Pfropfpolymerisat aus dem Beispiel Nr. 7 zeigte in dem o. g. MITI-Test nach 28 Tagen einen biologischen Abbau von 78,5% BSB/CSB. Dieses Ergebnis repräsentiert eine gute biologische Abbaubarkeit.

Tabelle 5

	Zeit (Tage)	Biologische Abbaubarkeit (% BSB/CSB)
	0	0
	7	0
	14	46,5
	21	61,0
	28	78,5

## Anwendungsbeispiel

## Wäsche von Färbungen

Hier wird die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerisate am Beispiel einer diskontinuierlichen Wäsche nach einer Reaktivfärbung an einem Baumwollgewebe beschrieben.

Zunächst läßt man die Farbflotte ab und dann wird

1. im Überlauf 10 min bei 60°C gespült
2. auf frischem Bad bei 90°C 10 min gespült
3. mit 1 g/l Polymerisat nach Beispiel 9 10 min bei 90–95°C belassen
4. 10–15 min bei 45°C gespült.

Das Baumwollgewebe ist intensiv gefärbt, frei von Ausblutungen und hat eine gute Waschbarkeit.

Die oben angegebenen Zeiten, Temperaturen und Reihenfolgen sind beispielhaft. Der Einsatz der erfindungsgemäßen Polymerisate kann auch unter anderen Waschverfahrensbedingungen erfolgen.

## Anwendungsbeispiel

## Herstellung von Leder

Die Eignung der erfindungsgemäßen Polymerisate für die Lederherstellung wird im folgenden am Beispiel der Chromgerbung von Spaltleder und der Nachgerbung von Oberleder gezeigt. Bei der Chromgerbung wird Leder in Chromsalzlösung behandelt, um Chrom in das Kollagengefüge des Leders einzulagern. Dabei soll möglichst viel Chrom aus der wäßrigen Flotte in das Leder übergehen. Ein erfindungsgemäßes Polymerisat gemäß Beispiel 7 wurde für diese Anwendung mit gutem Ergebnis eingesetzt, der Chromgehalt des Leders konnte deutlich gesteigert werden.

Tabelle 6

Chromgehalt der Restflotte		Chromoxid-Gehalt des Leders	
vor	nach	vor	nach
Polymereinsatz (g/l)		Polymereinsatz %	
3,51	0,56	2,3	3,3



Bei der Nachgerbung von Oberleder sind als Beurteilungskriterien die Weichheit, die Narbenfestigkeit, die Lederfarbe und die Fülle heranzuziehen. Im Vergleich zu einem handelsüblichen Nachgerbmittel auf Basis Acrylamid/Acrylsäure wurde das o. g. Polymerisat nach Beispiel 7 mit folgendem Ergebnis getestet:

Tabelle 7

	Polymer gemäß Beispiel 7	Handelsübliches Polymerisat
Weichheit	2	3
Narbenfestigkeit	3	2
Lederfarbe	sehr hell	hell
Fülle (mm)	1,8 - 1,9	1,9 - 2,0

\* Die Bewertungsrangfolge ist 1-6, wobei 1 die beste Bewertung darstellt.

#### Patentansprüche

1. Pfpfcopolymerisate aus Zucker und einer Monomermischung, erhältlich durch radikalische Pfpfcopolymerisation einer Monomermischung aus
  - A) 45-96 Gew.-% wenigstens einer monoethylenisch ungesättigten  $C_3-C_{10}$ -Monocarbonsäure oder deren Salze mit einwertigen Kationen,
  - B) 4-55 Gew.-% wenigstens eines monoethylenisch ungesättigten sulfonsäuregruppenhaltigen Monomeren oder dessen Salze mit einwertigen Kationen,
  - C) 0-30 Gew.-% wenigstens einer wasserlöslichen, monoethylenisch ungesättigten Verbindung, die mit 2-50 Mol Alkylenoxid pro Mol modifiziert ist,
  - D) 0-45 Gew.-% wenigstens eines weiteren wasserlöslichen, radikalisch polymerisierbaren Monomeren,
  - E) 0-30 Gew.-% anderer, in Wasser wenig bzw. unlöslicher, radikalisch polymerisierbarer Monomere, wobei die Summe aus A bis E 100 Gew.-% beträgt,
 in Gegenwart von Zucker, wobei der Zuckergehalt der Gesamtmischung 5-60 Gew.-% beträgt.
2. Pfpfcopolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Monomere A Acryl- und/oder Methacrylsäure, deren Alkali/Ammonium- und/oder Aminsäure Salze enthalten.
3. Pfpfcopolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Monomere B Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure und/oder die Salze dieser Säuren mit einwertigen Kationen enthalten.
4. Pfpfcopolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte, mit Alkylenoxid modifizierte Verbindungen Allylalkohol oder die Ester von ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäure oder Methacrylsäure enthalten, deren Alkoholkomponente mit Alkylenoxid modifiziert ist.
5. Pfpfcopolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Monomere D molekulargewichtserhöhend wirkende Monomere, sowie solche mit mehrfach monoethylenisch ungesättigten Doppelbindungen oder mit einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und einer weiteren funktionellen vernetzend wirkenden Gruppe enthalten.
6. Pfpfcopolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Monomere E Acrylamid, Alkyl- und/oder Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureester, Maleinsäuremono- und -dialkylester sowie N-Alkyl- und N,N-Dialkyl(meth)acrylamide und Vinylcarbonsäureester enthalten.
7. Verfahren zur Herstellung von Pfpfcopolymerisaten nach Ansprüchen 1-6 aus Zuckern und ethylenisch ungesättigten Monomeren in Lösung oder Suspension bei Temperaturen bis 190°C mittels radikalischer Polymerisationsinitiatoren, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung aus 5-60 Gew.-% Zucker und 95-40 Gew.-% einer Monomermischung aus
  - A) 50-96 Gew.-% wenigstens einer monoethylenisch ungesättigten  $C_3-C_{10}$ -Monocarbonsäure oder

deren Salzen mit einwertigen Kationen,

B) 4—50 Gew.-% wenigstens eines monoethylenisch ungesättigten sulfonsäuregruppenhaltigen Monomeren oder dessen Salzen mit einwertigen Kationen,

C) 0—30 Gew.-% wenigstens einer wasserlöslichen monoethylenisch ungesättigten Verbindung, die mit 2—50 Mol Alkylenoxid pro Mol modifiziert wurde,

D) 0—45% wenigstens eines weiteren wasserlöslichen radikalisch polymerisierbaren Monomeren,

E) 0—30 Gew.-% anderer in Wasser wenig bzw. unlöslicher, radikalisch polymerisierbarer Monomer, wobei die Summe aus A—E 100% beträgt,

eingesetzt wird, und daß die Bestandteile aus Zucker und Monomeren zur Polymerisation entweder insgesamt oder lediglich in Teilen vorgelegt und der Rest dosiert oder alle Bestandteile dosiert werden.

8. Verwendung der Pfropfcopolymerisate nach Anspruch 1 als Mittel zur Bindung von mehrwertigen Metallionen, zur Inhibierung von Wasserhärte, zur Dispergierung von Pigmenten sowie als Hilfsmittel in Wasch- und Färbeflotten, insbesondere zum Nachbehandeln von Färbungen von Textilmaterialien und als Hilfsmittel bei der Lederherstellung.